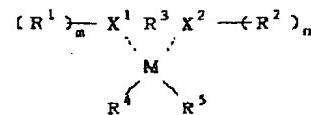


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09278821
 PUBLICATION DATE : 28-10-97



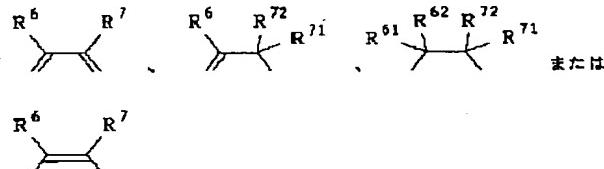
APPLICATION DATE : 08-04-96
 APPLICATION NUMBER : 08085449

APPLICANT : MITSUI PETROCHEM IND LTD;

INVENTOR : HAYASHI TETSUO;

INT.CL. : C08F 4/70 C08F 10/00

TITLE : OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST
 AND METHOD OF POLYMERIZATION
 OF OLEFIN



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymerization catalyst which can give a spherical olefin polymer excellent in particle properties with a high polymerization activity by bringing a particulate carrier, an organoaluminum compound, and a transition metal compound into contact with each other.

SOLUTION: This catalyst is obtained by mixing a particulate carrier (A) comprising an oxide of at least one element selected among groups 2 to 4 and groups 12 to 14 elements, having a mean particle diameter of 1-300µm and a specific surface of 50-1,000m²/g, and containing at least 1.0wt.% water, an organoaluminum compound (B), and a transition metal compound (C) represented by formula I [wherein M is any one of groups 8 to 10 transition metal atoms; X¹ and X² are each N or P; R¹ and R² are each H or a hydrocarbon group; m and n are each 1 or 2; R³ is a group of formula II (wherein R⁶, R⁷, R⁶¹, R⁶², R⁷¹ and R⁷² are each H or a hydrocarbon group); and R⁴ and R⁵ are each H, halogeno, a hydrocarbon group, -OR⁸, -SR⁹, -N(R¹⁰)₂ or -P(R¹¹)₂ (wherein R⁸ to R¹¹ are each alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, or an organic silyl group)] to bring them into contact with each other.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (uspto)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-278821

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl.
C 08 F 4/70
10/00

識別記号 MFG
序内整理番号

F I
C 08 F 4/70
10/00

技術表示箇所
MFG

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全21頁)

(21)出願番号 特願平8-85449
(22)出願日 平成8年(1996)4月8日

(71)出願人 000005887
三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者 杉村健司
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 萬清隆
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 鈴木靖彦
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

最終頁に続く

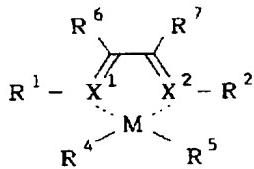
(54)【発明の名称】オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】懸濁重合や気相重合に適用することができ、高い重合活性で粒子性状に優れたオレフィン重合体が得られるオレフィン重合用触媒を提供すること。

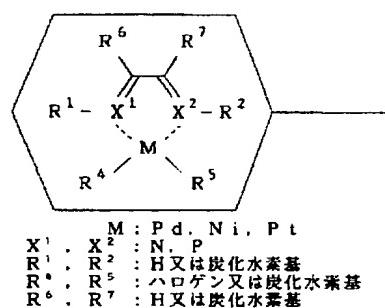
【解決手段】(A) 1.0重量%以上の水を含有する微粒子状担体と、(B)有機アルミニウム化合物と、(C)下記式で表される周期表第8~10族の遷移金属化合物とを接触させてなるオレフィン重合用触媒。

【化1】

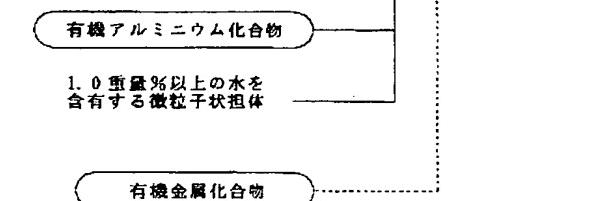


(Mは周期表第8~10族の遷移金属原子、X¹およびX²は窒素原子またはリン原子、R¹およびR²は水素原子または炭化水素基、R⁶およびR⁷は水素原子または炭化水素基、R⁴およびR⁵はハロゲン原子または炭化水素基)

(A) 還移金属成分



(B) 有機金属成分



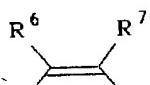
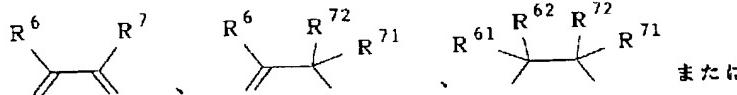
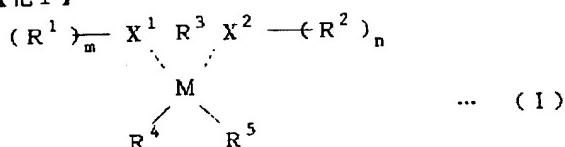
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) (i) 周期表第2～4族、第12～14族から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物からなり、(ii) 1.0重量%以上の水を含有する微粒子状担体と、

(B) 有機アルミニウム化合物と、

(C) 下記一般式(I)で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物とを接触させて得られることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



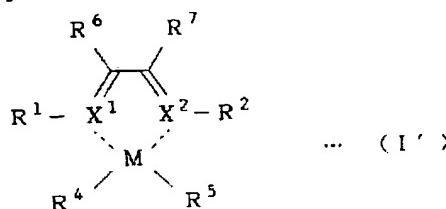
(ただし、R⁶、R⁷、R⁶¹、R⁶²、R⁷¹およびR⁷²は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示す。)を示し、

R⁴およびR⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、-OR⁸、-SR⁹、-N(R¹⁰)₂または-P(R¹¹)₂(ただし、R⁸～R¹¹はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、R¹⁰同士またはR¹¹同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、またR⁴およびR⁵は互いに連結して環を形成していてもよく、

R¹、R²、R⁶(またはR⁶¹、R⁶²)およびR⁷(またはR⁷¹、R⁷²)は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項2】前記一般式(I)で表される遷移金属化合物が、下記一般式(I')で表される化合物である請求項1に記載のオレフィン重合用触媒；

【化3】



(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、X¹およびX²は、互いに同一でも異なっていてもよく、窒素原子またはリン原子を示し、R¹およびR²は、互いに同一でも異なっていてもよ

(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

X¹およびX²は、互いに同一でも異なっていてもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

R¹およびR²は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、

mおよびnは、互いに同一でも異なっていてもよく、1または2であって、それぞれ、X¹およびX²の値数を満たす数であり、

R³は、

【化2】

く、水素原子または炭化水素基を示し、

R⁶およびR⁷は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、

R⁴およびR⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、-OR⁸、-SR⁹、-N(R¹⁰)₂または-P(R¹¹)₂(ただし、R⁸～R¹¹はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、R¹⁰同士またはR¹¹同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、またR⁴およびR⁵は互いに連結して環を形成していてもよく、

R¹、R²、R⁶およびR⁷は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項3】請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造することができるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】従来からα-オレフィン重合体たとえばエチレン重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と

有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒等である。

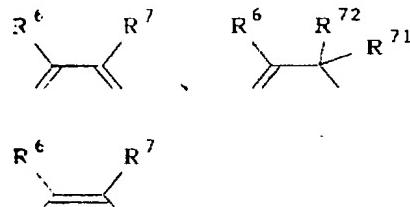
【00005】は、活性触媒活性でオレフィン重合体を製造するための活性触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と石炭アリミニウムオキシ化合物（アルミニオキシ）との複合触媒が知られている。

【0004】 本発明は、最近新しいオレフィン重合触媒として、ニッケル化合物またはパラジウム化合物と、アルミニウムキサン、イソブチル化合物などの助触媒とからなるオレフィン重合用触媒の構成されたものである。
 (J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414-6415)

【00005】上記のよどみニッケル化合物またはパラジウム化合物などの触媒が用いられる触媒は、その大部分は反応系に可溶性であり、ほとんどの場合、製造プロセスが溶液重合系に限られています。分子量の高い重合体を製造しようとすると重合体をさむ溶液の粘度が著しく高くなってしまって生産性が低下する不都合が生じたり、重合の後処理後に得られた重合体の収率比重が小さく、粒子性状に優れた球状オレフィン中合体を製造するのが困難であるという問題がある。

[0006]

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、懸滴重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与えるオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。



【0012】(ただし、R¹、R²、R³、R⁶¹、R⁶²、R⁷¹およびR⁷²は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示す。)を示し、R⁴およびR⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、-OR⁹、-SR⁹、-N(R¹⁰)₂または-F(R¹¹)₂(ただし、R⁸～R¹¹はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、R¹⁰同士またはR¹¹同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、またR⁶およびR⁷は互いに連結して環を形成していてもよく、R⁶、R⁷、R⁸(またはR⁶¹、R⁶²)およびR⁹(またはR⁷¹、R⁷²)は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

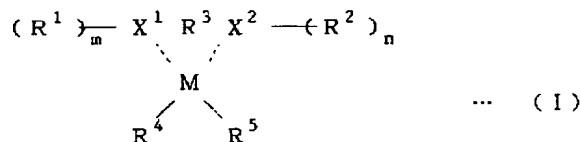
【0007】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

[0008]

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) (i) 周期表第2～4族、第12～14族から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物からなり、(ii) 1.O重量%以上の水を含有する微粒子状担体と、(B) 有機アルミニウム化合物と、(C) 下記一般式(I)で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物とを接触させることにより得られることを特徴としている。

(0009)

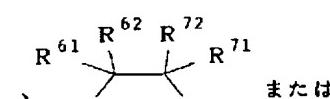
〔化4〕



【0010】(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なるあっていてもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なるあっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、m および n は、互いに同一でも異なるあっていてもよく、1 または 2 であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の値数を満たす数であり、 R^3 は

[0011]

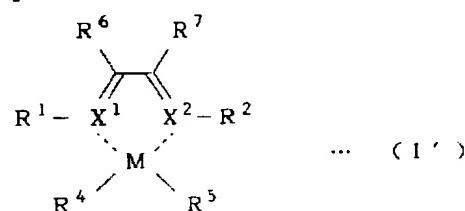
【化5】



本発明では、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物が、下記一般式(I')で表される化合物であること
が好ましい。

[0013]

【化五】



【0014】(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なるあっていてもよく、窒素原子またはリン原子を示し、R

¹ およびR²は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、R⁶ およびR⁷は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、R⁴ およびR⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、-OR⁸、-SR⁹、-N(R¹⁰)₂ または-P(R¹¹)₂(ただし、R⁸～R¹¹はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、R¹⁰同士またはR¹¹同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、またR⁴ およびR⁵は互いに連結して環を形成していてもよく、R¹、R²、R⁶ およびR⁷は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

本発明のオレフィン重合用触媒は、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与える。

【0015】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィン重合触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0017】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)微粒子状担体と、(B)有機アルミニウム化合物と、(C)周期表第8～10族の遷移金属化合物とを接触させて得られる。

【0018】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 微粒子状担体

本発明で用いられる(A)微粒子状担体としては、周期表第2～4族、第12～14族から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物からなる微粒子状無機化合物が用いられる。

【0019】微粒子状無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂など、またはこれらの混合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどを例示することができる。これらの中でSiO₂ およびAl₂O₃ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0020】なお、上記無機酸化物には少量のNa₂C

O₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂S O₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有しても差しつかえない。

【0021】このような(A)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、平均粒径が通常1～300μm、好ましくは10～200μm範囲にあり、比表面積が50～1000m²/g、好ましくは100～700m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.3～2.5cm³/gの範囲にあることが望ましい。

【0022】このような(A)微粒子状担体は、通常1.0重量%以上、好ましくは1.2～20重量%、より好ましくは1.4～15重量%の水を含有している。本発明において(A)微粒子状担体が含有する水とは、微粒子状担体表面に吸着した吸着水を示す。

【0023】特定量の水を含有した微粒子状担体を得る方法としては、例えば下記のような方法が挙げられる。

(1) 水分を含む空気中に担体を保存し、該担体の水含量が特定量となるまで放置する方法。

(2) 担体に水を吸着させ、次いで該担体の水含量が特定量となるまで乾燥する方法。

(3) 充分乾燥した担体に所定量の水、水蒸気、溶液、懸濁液等を加え攪拌する方法。

【0024】微粒子状担体が含有する水を定量するには加熱減量法を用いることができる。本発明では、空気や窒素等の乾燥気体の流通下、200°Cにて4時間乾燥させたときの重量減を求め、乾燥前の重量に対する百分率を微粒子状担体が含有する水の割合(吸着水分量)とする。

【0025】(B) 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる(B)有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0026】これらのうち、トリメチルアルミニウムが好ましく用いられる。上記のような(B)有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

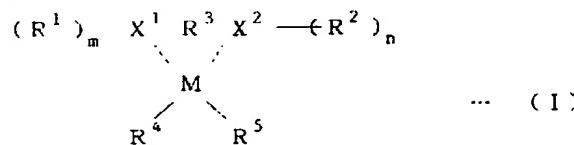
【0027】(C) 周期表第8～10族の遷移金属化合物

本発明で用いられる(C)周期表第8～10族の遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合

物である。

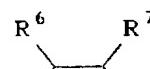
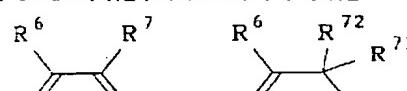
{0028}

(化7)



【0029】式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好みしくはニッケル、バラジウム、白金である。N¹ およびN² は、互いに同一でも異なっていてもよく、窒素原子またはリン原子を示す。

【0030】 \mathbb{R}^1 および \mathbb{R}^2 は、互いに同一でも異なる場合もある。元素原子または炭化水素基を示す。炭化



【0036】を示す。ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} および R^{64} は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または前記 R^1 および R^2 同様の炭化水素基を示す。

【0034】前記 R^1 、 R^2 、 R^6 （または R^{61} 、 R^{62} ）および R^7 （または R^{71} 、 R^{72} ）は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していくよい。

【0035】R¹ および R² は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、三ウ素が挙げられる。

【0036】炭化水素基として具体的には、前記R¹およびR² 同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基などが挙げられる。これらのアリール基、アラルキル基には前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していくよい。

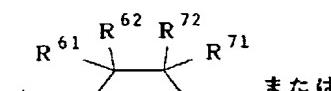
【0037】また、 R^4 および R^5 として、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ で表される基も示される。 $R^3 \sim R^{11}$ は、前記 R^1 および R^2 同様の炭素原子数が 1 ～ 20 のアルキル基および炭素原子数が 6 ～ 20 のアリール基、シクロヘキシリル基などの炭素原子数が 6 ～ 20 のシクロアルキル基；ベンジル基などの炭素原子数が 7 ～ 20 のアラルキル基；メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチ

水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが挙げられる。

【0031】 m および n は、互いに同一でも異なっていてもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の値を満たす数である。 R^3 は、

[0032]

【化8】

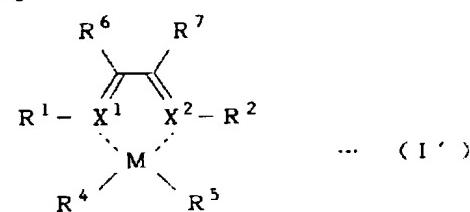


ルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基などの有機シリル基を示す。なお、上記アリール基、アルキル基には、前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。そしてR¹⁰同士またはR¹¹同士は互いに連結して環を形成してもよい。

【0038】前記R⁴およびR⁵は、互いに連結して環を形成していてもよい。前記一般式(I)で表される遷移金属化合物としては、下記一般式(I')で表される化合物が好ましい。

(0039)

【化9】

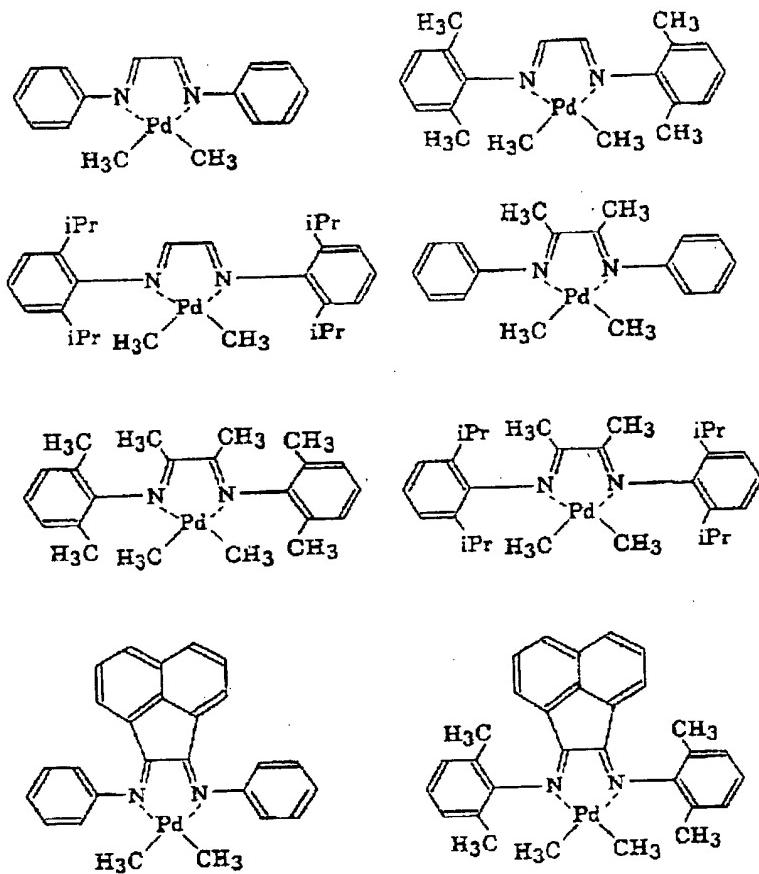


【0040】(式中、 M 、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、前記一般式 (I) と同じである。)

このような一般式(I')で表される遷移金属化合物の具体的なものとしては、次の化合物などが挙げられる。下記式中、 iPr はイソブロピル基を示す。

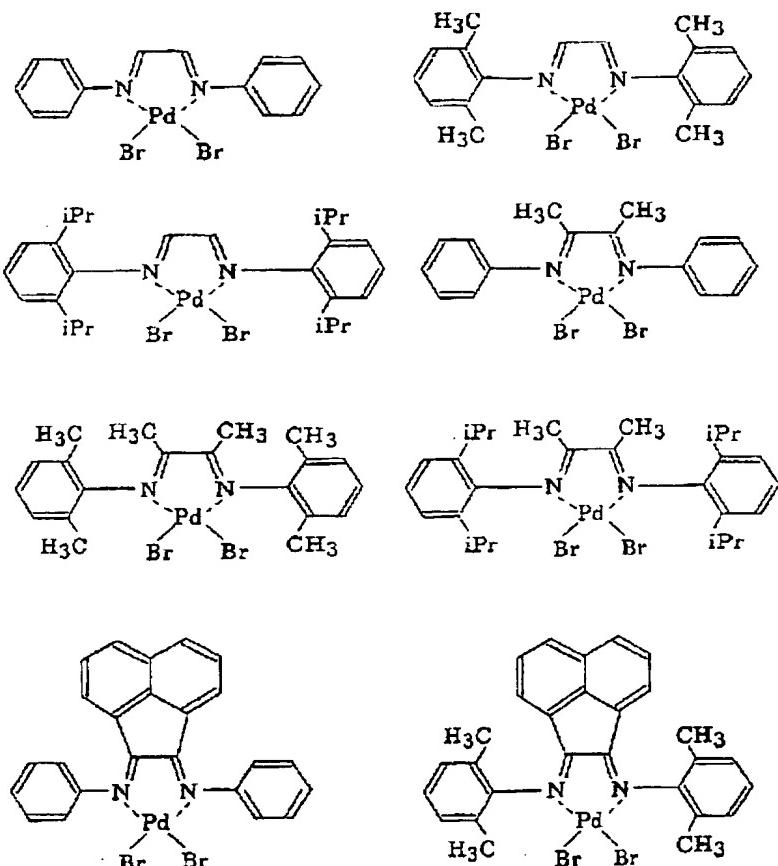
【0041】

【化10】



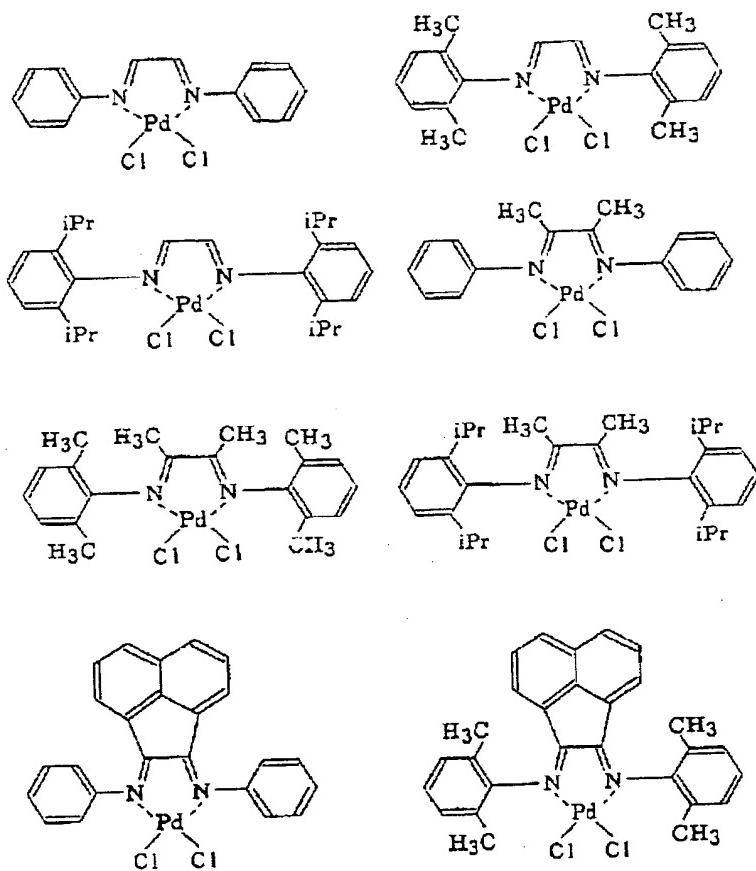
【0042】

【化11】



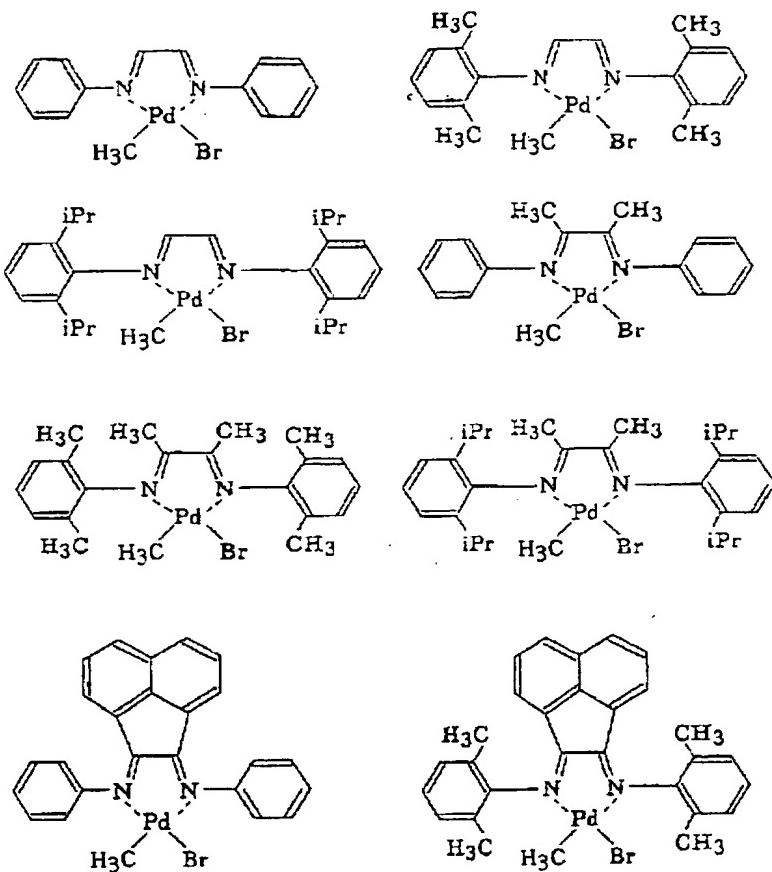
【0043】

【化12】



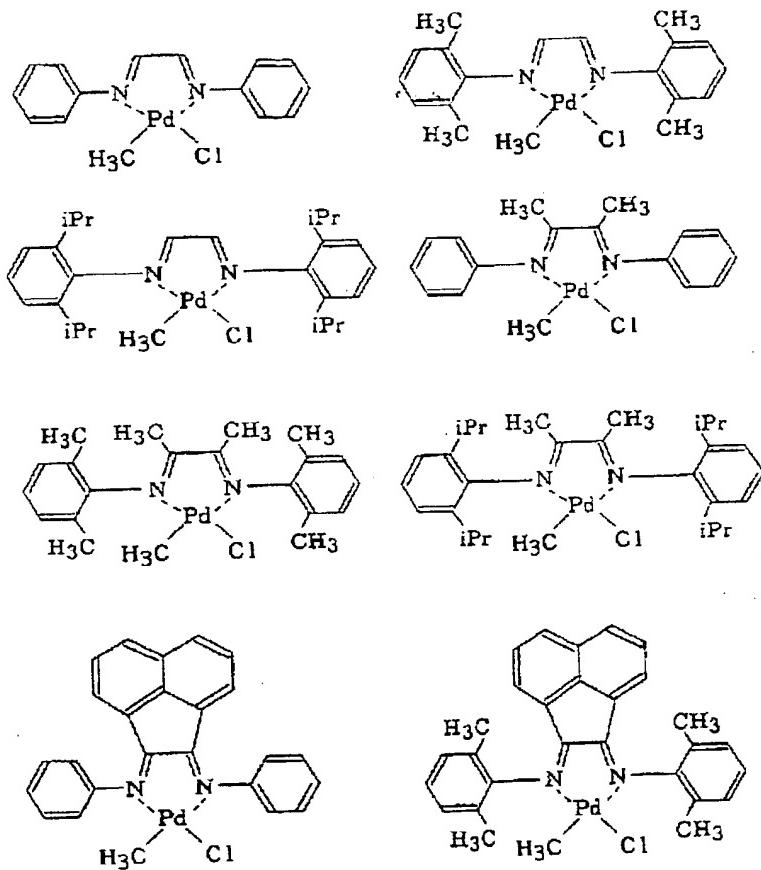
【0044】

【化13】



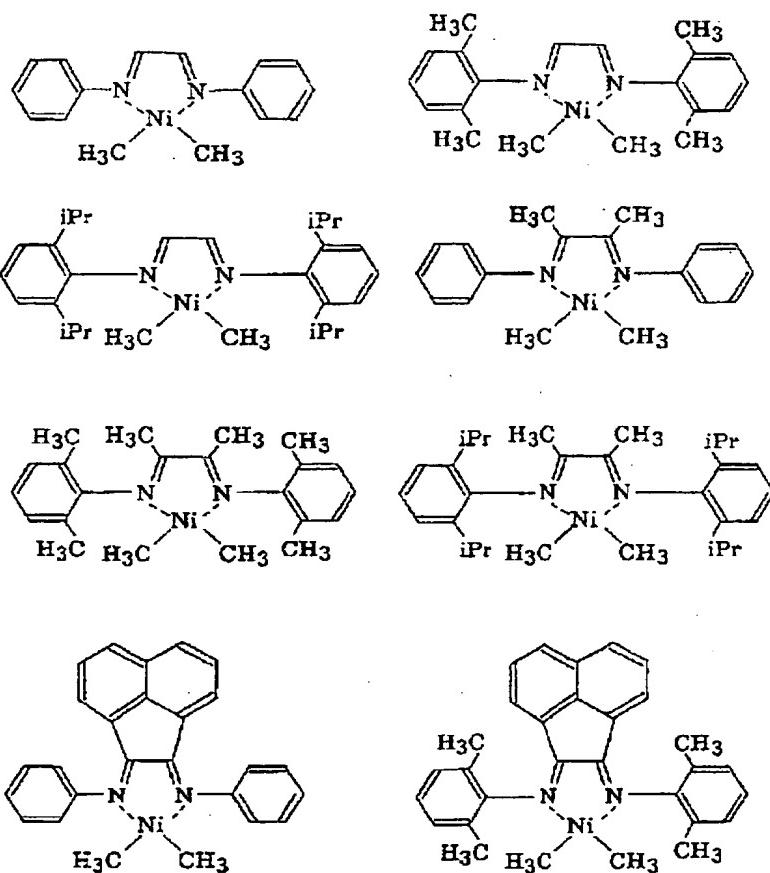
【0045】

【化14】



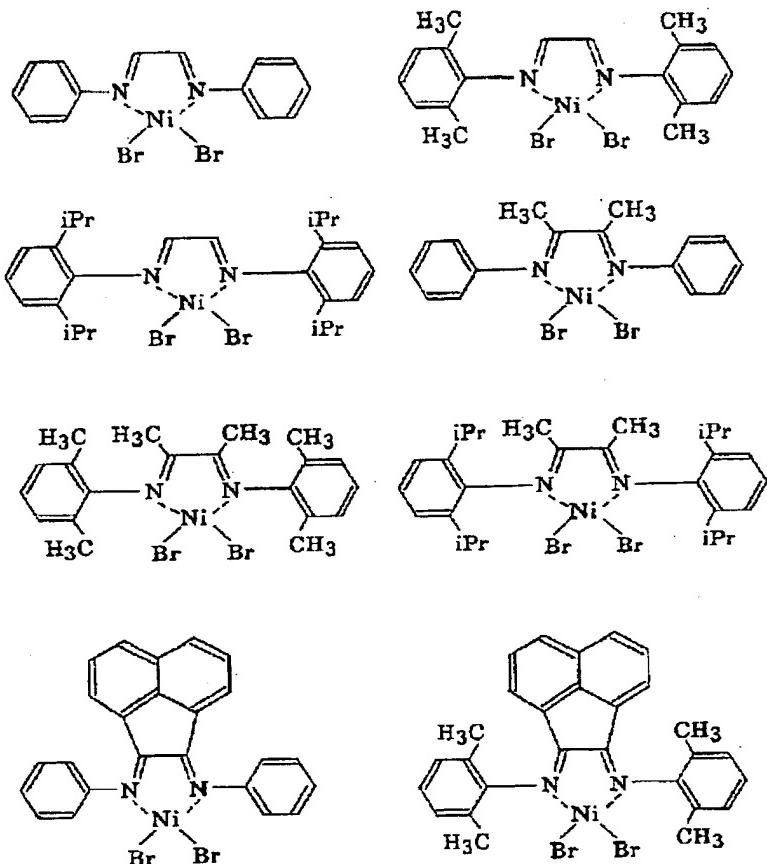
【0046】

【化15】



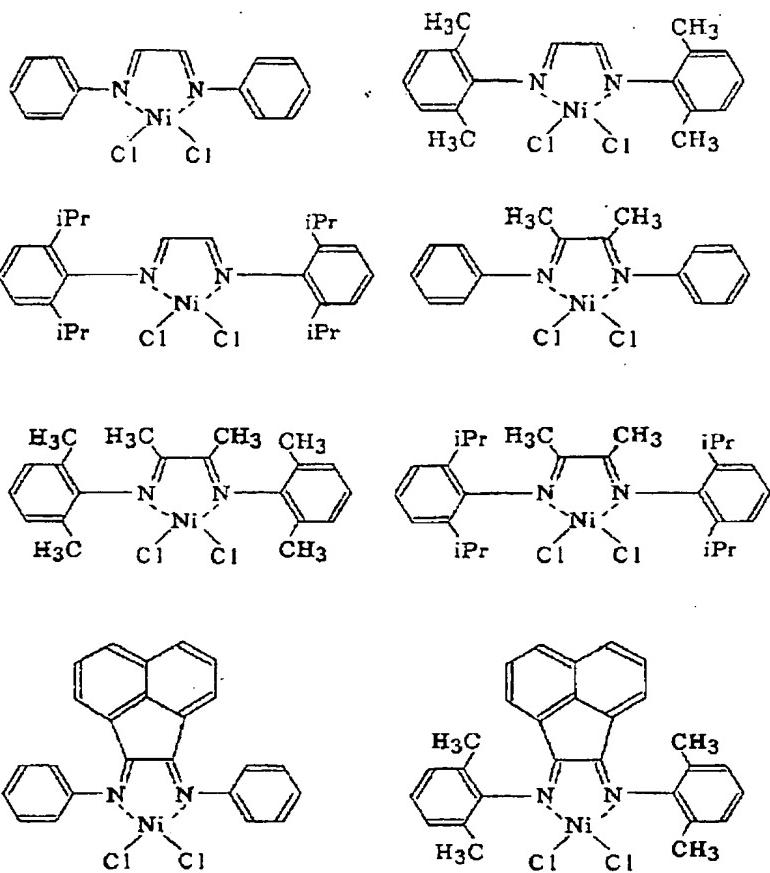
【0047】

【化16】



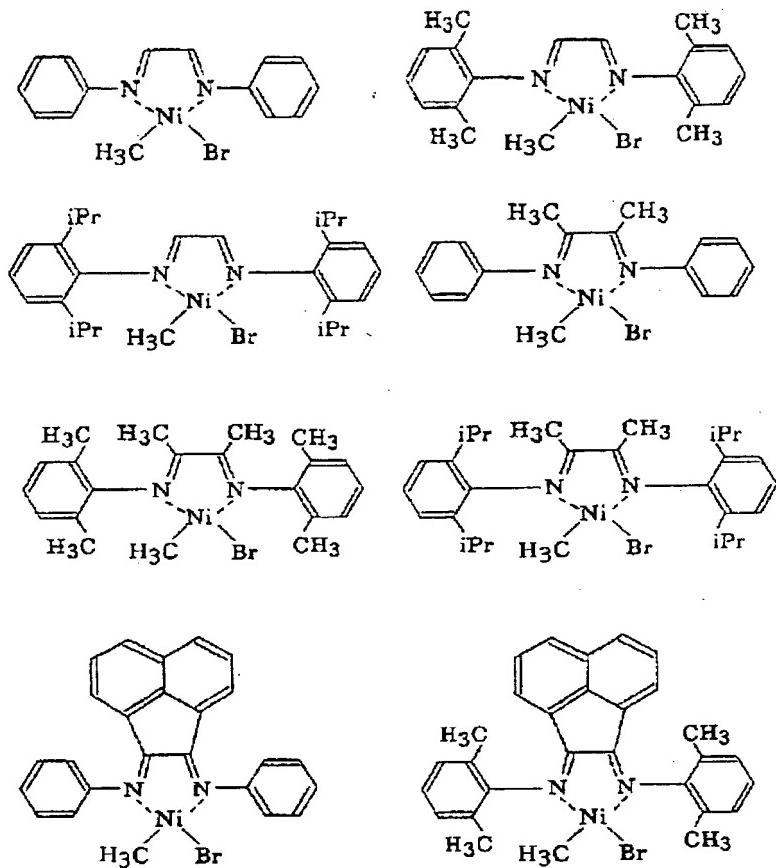
【0048】

【化17】



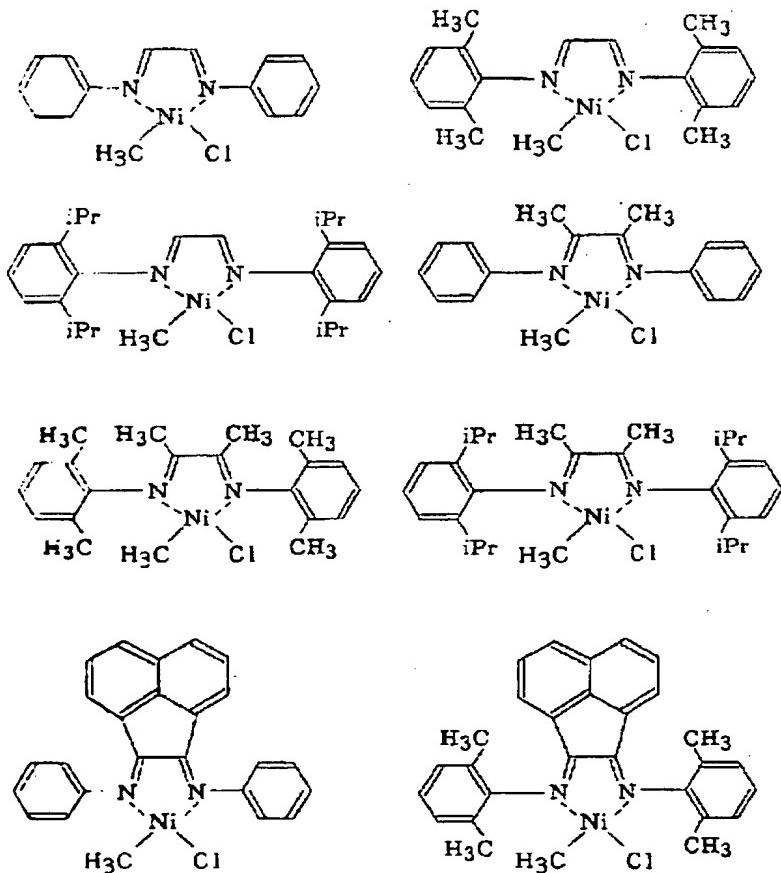
【0049】

【化18】



【0050】

【化19】



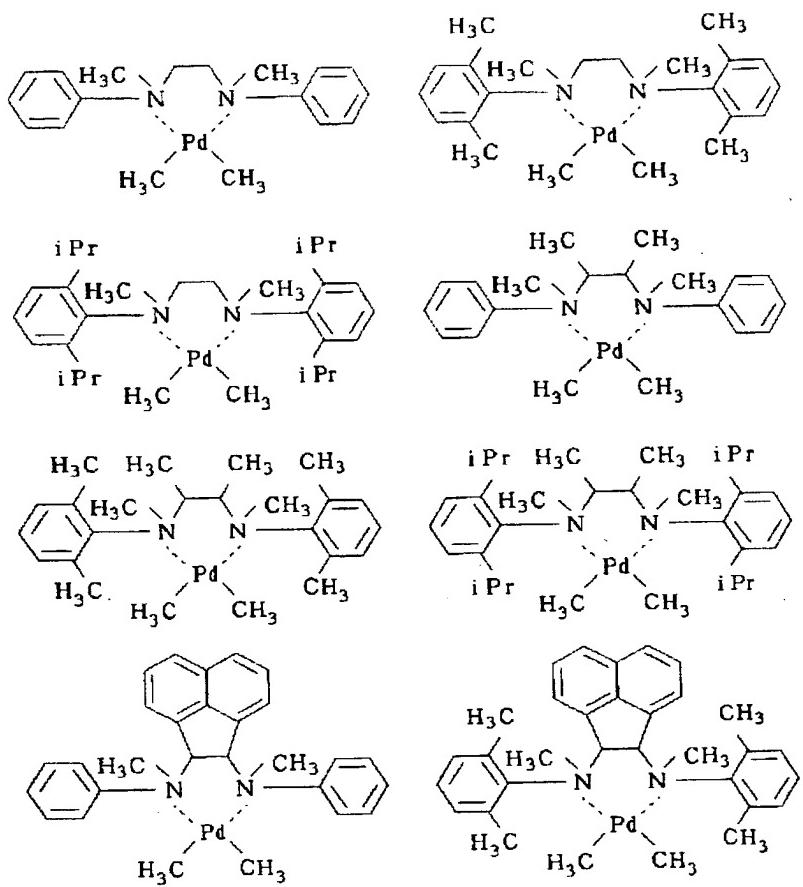
【0051】上記以外にも、前記一般式(I')で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが日本に書き代わった化合物などが挙げられる。

【0052】また、前記一般式(I)で表される化合物

としては、上記以外に次の化合物などが挙げられる。下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

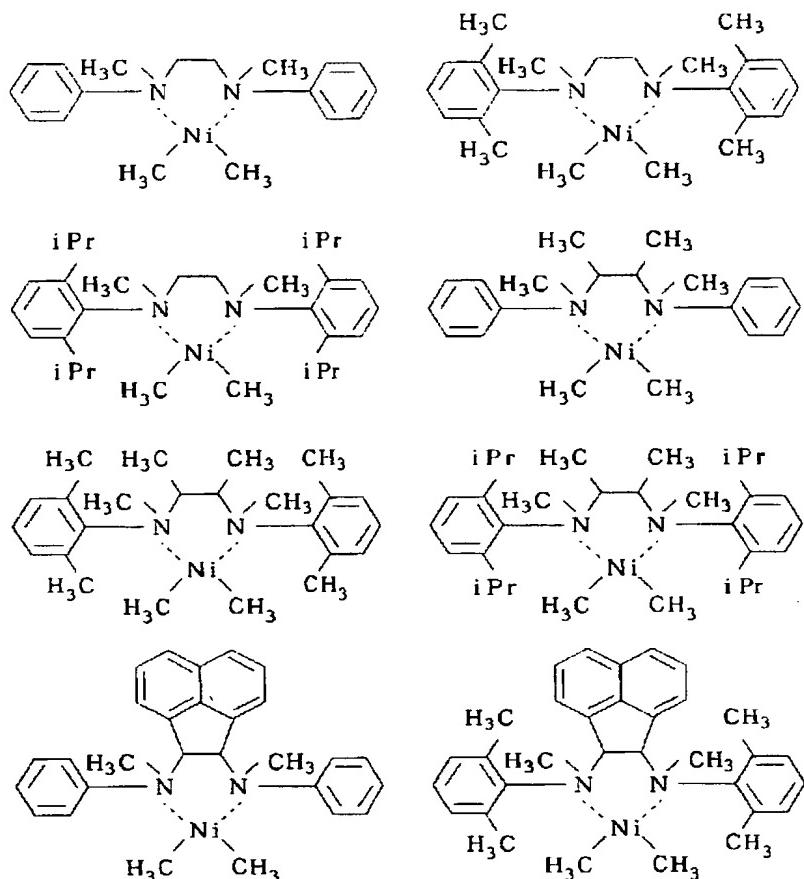
【0053】

【化20】



【0054】

【化21】



【0055】上記以外にも、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

【0056】上記のような遷移金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。本発明に係るオレフィン重合触媒は、上記(A)微粒子状担体、

(B)有機アルミニウム化合物、(C)遷移金属化合物を不活性炭化水素溶媒中で混合接触させることにより調製することができる。

【0057】図1に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。この際、混合順序は任意に選ばれるが、成分(A)と成分(B)とを混合接触させ、次いでこの成分(A)と成分(B)との混合接触物と、成分(C)とを混合接触させることが好ましい。なお、混合接触は攪拌下に行うことが望ましい。

【0058】各成分を混合接触させる際の温度は、通常-100~200°C、好ましくは-70~100°Cであることが望ましい。成分(A)と成分(B)との混合順序は任意であるが、後に添加する成分を5分~2時間かけて添加することが望ましい。成分(A)および成分(B)は前記条件で混合接触させた後、さらに-30~200°C、好ましくは0~120°Cの温度で、10分~10時間、好ましくは1~6時間で混合接触させ、その後成分(A)と成分(B)との混合接触物と、成分

(C)を混合接触させることが望ましい。

【0059】成分(A)~(C)を混合接触させるに際して、成分(A)が含有する水(H₂O)と、成分(B)のアルミニウム原子(A1)とのモル比(H₂O/A1)は、通常0.02~10.0、好ましくは0.05~5.0である。

【0060】成分(C)は成分(A)1g当たり、該成分(C)中に遷移金属原子に換算して、通常10⁻⁸~5×10⁻³グラム原子、好ましくは5×10⁻⁷~10⁻³グラム原子の量で用いられ、成分(C)の濃度は、該成分(C)中の遷移金属原子に換算して約10⁻⁶~2×10⁻²グラム原子/リットル、好ましくは2×10⁻⁵~10⁻²グラム原子/リットルの範囲である。

【0061】成分(B)中のアルミニウム原子(A1)と、成分(C)中の遷移金属原子(M)との原子比(A1/M)は、通常10~3000、好ましくは20~2000である。

【0062】上記のようにして得られた本発明のオレフィン重合触媒は、成分(A)1g当たり約5×10⁻⁷~10⁻³グラム原子、好ましくは10⁻⁷~3×10⁻⁴グラム原子の遷移金属原子が担持され、また約10⁻⁵~10⁻¹グラム原子、好ましくは2×10⁻⁴~5×10⁻²グラム原子のアルミニウム原子が担持されていることが望ましい。

【0063】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製

に用いられる有機炭化水素媒体として具体的には、プロパン、エタノン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカノン、ドリケン、オレインなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなど、芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、シクロヘキサンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0064】上記のようなオレフィン重合触媒を用いてオレフィンを重合するに際して、前記オレフィン重合用触媒は、重合用触媒1モル当り該触媒中の遷移金属原子に換算して極めては10⁻³～10⁻²グラム原子、好ましくは10⁻³～10⁻²グラム原子の量で用いられることが望ましい。この重合触媒に応じて(D)有機金属化合物やアルミニウムを用いてもよい。(D)有機金属化合物は、オレフィン重合触媒中の遷移金属原子1グラム原子当り0～500モル、好ましくは5～200モルの範囲で用いられることを望ましい。

【0065】(D)有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる(D)有機金属化合物として、具体的には上記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0066】

(D-1) 一般式 R^a_m A 1 (OR^b)_n H_p X_q

(式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0≤m≤3、nは0≤n≤3、pは0≤p≤3、qは0≤q≤3の数であり、かつm+n+p+q=3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0067】(D-2) 一般式 M¹ A 1 R^a₄

(式中、M¹はLi、Na、Kを示し、R^aは炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0068】(D-3) 一般式 R^a R^b M²

(式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、M²はMg、ZnまたはCdである。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0069】前記(D-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

①一般式 R^a₂ A 1 (OR^b)_{3-m}

(式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1、5≤m≤3の数である。)で表される有機アルミニウム化合物。

②一般式 R^a_m A 1 N_{3-n}

(式中、R^aは炭素原子数が1～15、好ましくは1～

4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは0≤m≤3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

③一般式 R^a_m A 1 H_{3-m}

(式中、R^aは炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは2≤m≤3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

④一般式 R^a_m A 1 (OR^b)_n X_q

(式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0≤m≤3、nは0≤n≤3、qは0≤q≤3の数であり、かつm+n+q=3である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0070】(D-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリオブチルアルミニウムなどのトリ-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシリアルミニウム、トリ3-メチルヘキシリアルミニウム、トリ2-エチルヘキシリアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシリアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソブチニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソブロボキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブロキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブロキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；R^a_{2.5} A 1 (OR^b)_{0.5}などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、

ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0071】また(D-1)に類似する化合物も使用することができます。たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができます。このような化合物として具体的には、
 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$
 などを挙げることができる。

【0072】前記(D-2)に属する化合物としては、
 $LiAl(C_2H_5)_4$

$LiAl(C_2H_5)_3$ などを挙げることができます。

【0073】その他にも、有機金属化合物(D)としては、一般式

$(C_2H_5)_xAl_z(C_5H_{10})_z$

(式中、x、yおよびzは正の数であり、 $z \geq 2x$ である)で表されるイソブレニルアルミニウムを使用することもできる。

【0074】さらにその他にも、有機金属化合物(D)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、フチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0075】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0076】本発明で用いる有機金属化合物(D)としては、分岐鎖状のアルキル基を有する金属化合物が好ましく、特にイソブチル基を有する金属化合物、中でもトリイソブチル金属化合物が好ましい。また金属としてはアルミニウムが好ましく、トリイソブチルアルミニウムが最も好ましい。

【0077】このような有機金属化合物(D)はアルキル化剤として作用し、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(C)中の遷移金属(M)に結合しているR⁴および/またはR⁵がアルキル基以外の原子または基、たとえば塩素、臭素などのハロゲン原子；メトキシ

基、エトキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などの基である場合に、これらをアルキル基に置換する。

【0078】また、(D)有機金属化合物は、スカベンジャーとしても作用し、水その他の不純物を系内から除去して反応系を清浄に保つので、安定的に触媒の高活性を発現させることができるという効果が得られる。この作用は遷移金属化合物(C)中の遷移金属(M)に結合しているR⁴および/またはR⁵がアルキル基の場合にも発現する。このため有機金属化合物(D)を、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(C)中の遷移金属(M)に結合しているR⁴および/またはR⁵がアルキル基である遷移金属化合物(C)と併用した場合にも、上記と同様の効果が得られる。

【0079】上記のような(D)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

【0080】本発明において重合は懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法においては、溶媒として触媒調製の際に用いた不活性炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることができる。

【0081】このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、通常-50~150°C、好ましくは0~100°Cの範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、通常、0~120°C、好ましくは20~100°Cの範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うこと也可能である。

【0082】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20のα-オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が3~20の環状オレフィン、たとえば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0083】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒は、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与える。

【0084】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することができ

る。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

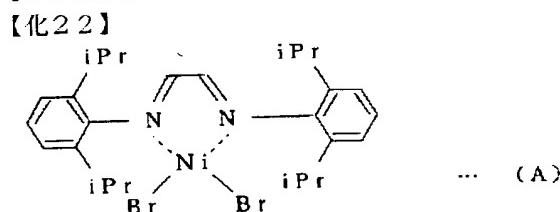
【0086】

【実施例1】

【担持触媒の調製】充分に窒素置換した1リットルのガラス製フラスコにトルエン316mlとトリメチルアルミニウムのトルエン溶液(A1濃度; 1.36モル/リットル)184mlを入れ、0°Cまで冷却した。この溶液中にシリカ(富士デヴィソン社製F-952、吸着水量: 8.8重量%)61gを1時間で添加した。この際、系内の温度を0°Cに保った。その後、室温で1時間、さらに80°Cで4時間反応を行った。室温まで冷却後、デカンテーションにより、ヘキサンに置換した(全容積: 500ml、A1濃度: 0.485モル/リットル)。

【0087】得られた懸濁液62ml(A1: 30ミリモル)を充分に窒素置換した別の200mlのガラス製フラスコへ移し、下記式(A)で表される遷移金属化合物0.4ミリモルを加えて、5分間攪拌した。この操作によりシリカ1gに対してニッケルを3.4mg含有する固体触媒(a)が得られた。

【0088】



【0089】【重合】充分に窒素置換した内容量2リットルのステンレス製オートクレープに精製ヘキサン1リットルを装入した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、40°Cに保持した。次いで、上記

で得られた固体触媒(a)を、ニッケル原子換算で0.05mg原子を加えた後、エチレンを導入し、全圧を8kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8kg/cm²-Gとなるようにエチレンを連続的に供給し、40°Cで1時間重合を行った。

【0090】重合終了後、ポリマースラリーを沪別し、80°Cで10時間減圧乾燥した。嵩密度0.34g/cm³のポリマー31.7gが得られた。

【0091】

【実施例2】

【重合】充分に窒素置換した内容量2リットルのステンレス製オートクレープに精製ヘキサン1リットルを装入した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、40°Cに保持した。次いで、実施例1で調製した固体触媒(a)を、ニッケル原子換算で0.03mg原子を加えた後、エチレンと1-ブテンとの混合ガス(1-ブテン含量2.3モル%)を導入し、全圧を8kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8kg/cm²-Gとなるように上記のエチレンと1-ブテンとの混合ガスを連続的に供給し、40°Cで1時間重合を行った。

【0092】重合終了後、ポリマースラリーを沪別し、80°Cで10時間減圧乾燥した。嵩密度0.33g/cm³のポリマー22.4gが得られた。

【0093】

【実施例3】充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレープに、塩化ナトリウム(和光純薬特級)150gを装入し、90°Cで1時間減圧乾燥した。その後、エチレンと1-ブテンとの混合ガス(1-ブテン含量2.3モル%)の導入により常圧に戻し、系内を40°Cとした。次いで、実施例1で調製した固体触媒(a)をニッケル原子換算で0.02ミリグラム原子およびトリイソブチルアルミニウムを0.5ミリグラム原子、オートクレープに添加した後、上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧を8kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8kg/cm²-Gとなるように上記のエチレンと1-ブテンとの混合ガスを連続的に供給し、40°Cで1時間重合を行った。

【0094】重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き、残ったポリマーをメタノールで洗浄した後、80°Cで10時間減圧乾燥した。その結果、嵩密度が0.31g/cm³のポリマー12.4gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す説明図である。